

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl. 6
C07F 9/38

(45) 공고일자 1996년02월13일
(11) 등록번호 96-002224
(24) 등록일자

(21) 출원번호	특1988-0017865	(65) 공개번호	특1990-0009671
(22) 출원일자	1988년12월29일	(43) 공개일자	1990년07월05일
(73) 특허권자			
(72) 발명자	김대웅 경기도 수원시 권선구 고등동 금강아파트 가동 403호 강창희 경기도 시흥군 의왕읍 내손리 635 박홍수 경기도 수원시 권선구 고등동 101-4		
(74) 대리인	허상훈		

심사관 : 박우근 (특허공보 제4334호)

(54) N-포스포노메틸글라이신의 제조방법

요약

내용 없음.

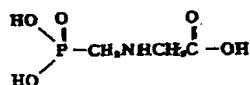
영세서/

[발명의 명칭]

N-포스포노메틸글라이신의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 다음 일반식(1)로 표시되는 N-포스포노메틸글라이신의 새로운 제조방법에 관한 것이다.



상기 일반식(1)로 표시되는 N-포스포노메틸글라이신의 화합물은 농약으로 사용되는 제초제로서 살초폭이 넓고 비선택성으로 화본과, 방동사니과, 광엽잡초의 1년생, 2년생 및 다년생 초본류에 매우 효과적이며, 또한 많은 잡목림과 교목(喬木)도 방제가 가능한 밭아 후처리용 제초제인 화합물이다.

종래, 상기 일반식(1)로 표시되는 N-포스포노메틸글라이신의 화합물을 합성하는 일반적인 방법은 미국 특허 제4,065,491호 및 제4,237,065호에 소개되어 있는 바, 미국특허 제4,065,491호는 알카리토류 금속수산화물의 수용액 존재하에서 포름알데히드와 글라이신을 반응시키고 여기에다 디알킬포스파이트를 적가하여 상기 일반식(1)의 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이고, 미국특허 제4,237,065호는 알콜용매 중에서 포름알데히드를 용해하는데 여기에 소량의 트리에틸아민을 사용하고 글라이신을 반응시키면서 과량의 트리에틸아민을 넣어 반응에 직접 적가시킨다. 여기에 디알킬포스파이트를 적가하면서 디알킬-N-포르밀-아미노메틸포스포네이트를 제조한 다음 이를 비누화하고 다시 가수분해시켜 상기 일반식(1)의 화합물을 제조하는 방법이 기술되어 있다.

그러나, 이와같은 종래 화합물의 제조방법들은 물의 존재하에서 디알킬포스파이트의 가수분해 등의 영향으로 인하여 손실이 많고 반응시간이 길 뿐만 아니라 반응공정이 매우 복잡한 단점이 있고, 무엇보다도 상기 일반식(1)의 목적화합물의 수율이 낮아지는 문제가 있었다.

이에 본 발명은 상기와 같은 종래방법에서 제문제점을 해결하고 간단한 공정으로도 빠른 시간내에 고수율로 목적화합물을 제조하기 위하여, 상기와 같은 종래 방법에서 사용되었던 촉매인 트리에틸아민 대신에 알카리금속을 사용하고, 또한 종래에는 포스포네이트화합물을 3차공정으로 제조하였으나, 본 발명은 1차로 생성시킴으로서 기존의 방법보다 정제과정이 매우 간단하여 반응시간이 종래에는 10시간이 소요되었으나 본 발명은 4시간 내에 반응을 진행시킬 수 있음을 물론, 상기 일반식(1)의 목적화합물을 고수율로 연속 제조할 수 있도록 한 것이다.

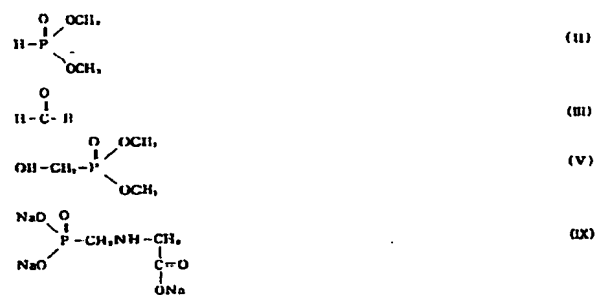
즉, 본 발명은 종래의 방법에 비해 간단하고 신속한 공정을 거쳐 고수율로 상기 일반식(1)의 화합물을 제조할 수 있는 새로운 방

BEST AVAILABLE COPY

을 제공하는데 그 안출목적이 있다.

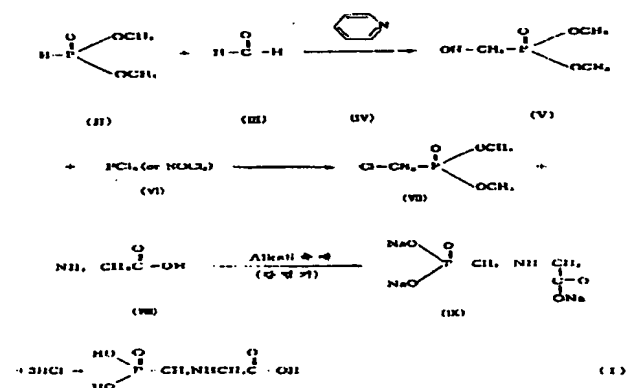
이하, 본 발명을 상세히 설명하면 다음과 같다.

본 발명은 상기 일반식(I)의 화합물을 제조함에 있어서, 다음 일반식(II)의 디메틸포스파이트와 다음 일반식(III)의 포름알데히드를 출발물질로 하여 다음 일반식(V)의 하이드록시메틸-디메틸포스포네이트를 제조한 후 중간체인 다음 일반식(IX)의 디알킬-N-포르밀-아미노메틸포스포네이트를 제조하고 이를 비누화 및 산가수분해시켜 목적화합물을 제조하는 것을 그 특징으로 한다.



이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

본 발명은 상기 일반식(II)의 디메틸포스파이트와 상기 일반식(III)의 포름알데히드를 반응시켜 상기 일반식(V)의 하이드록시메틸-디메틸포스포네이트를 제조하고 여기에다 다음 일반식(VI)의 티오닐클로라이드 또는 포스포러스펜타클로라이드를 반응시켜 다음 일반식(VII)의 클로로메틸-디메틸포스포네이트인 중간체로 만들고, 이를 다음 일반식(VIII)의 글라이신과 반응시켜 상기 일반식(IX)의 디알킬-N-아미노-메틸을 제조하고 이를 비누화 및 산가수분해를 시켜 상기 일반식(I)의 화합물을 얻도록 한다.



이와 같은 본 발명에 따라 상기 일반식(I)의 화합물을 제조하게 되면 목적 화합물이 70~80%의 높은 수율로 제조되어지는 바, (I)와 같은 본 발명에 따르면 반응용매로 싸이클릭에테르, 싸이클릭아민, 아로마틱아민 또는 그 혼합용액에 파라포름알데히드를 첨가하면서 상기 일반식(II)의 화합물을 적하하여 상기 일반식(V)의 화합물을 상기 일반식(VI)의 화합물과 반응시킨 후, 알칼리금속의 수산화물 또는 탄산염 존재하에 상기 일반식(VIII)의 화합물과 반응시킨 다음 이를 비누화 및 산가수분해 하는 것을 특징으로 하고 있으므로, 이와같은 반응용매와 알칼리금속을 축매로 사용하여 상기 일반식(I)의 화합물을 제조하는 경우 공정이 간단할 뿐만 아니라 반응이 신속하게 이루어지고, 높은 수율로 목적하는 상기 일반식(I)의 화합물을 제조할 수가 있다.

상기와 같은 본 발명을 그 실시예를 들어 더욱 상세히 설명하면 다음과 같지만 본 발명이 본 실시예에만 한정되는 것은 아니다.

[실시예 1]

피리딘 100ml에 파라포름알데히드 7.5g을 넣어 용해하면서 디메틸포스파이트 27.63g(0.25mole)을 65℃ 내지 75℃에서 30분간 적가하여 30분간 환류 교반하고, 여기에다 티오닐클로라이드 14.875g(0.125mole)을 50℃에서 30분간 적가하여 환류 교반시키고, 탄산나트륨 26.5g(0.25mole)을 첨가하고 환류온도 부근에서 1시간 교반시키면서 글라이신 18.75g(0.25mole)을 넣고 반응시킨 후 0.8몰의 수산화나트륨 수용액을 50ml를 가하고 30분간 환류시키면서 피리딘을 회수시킨다.

혼합물을 냉각시키고 진한 염산으로 PH를 1까지 조절하면 황색조결정이 석출된다. 이것을 여과하고 메탄올로 3회 씻어 건조하면 백색조결정의 N-포스포노메틸글라이신 28.98g을 얻는다(디메틸포스파이트 98%, 기준수율 70%).

[실시예 2]

실시예 1에서 축매 탄산나트륨을 79.58g(0.75mole)으로 증가시켜 동일한 방법을 반응을 진행시키고 반응을 종료하면 N-포스포노메틸글라이신 31.05g을 얻는다(디메틸포스파이트 98%, 기준수율 75%).

[실시예 3]

실시예 1에서 티오닐클로라이드 대신 포스포러스펜타클로라이드 52.125g(0.25mole)을 사용하고 동일한 방법으로 반응을 진행시켜 반응을 종료하면 N-포스포노메틸클로라이드 33.8g을 얻는다(디메틸포스파이트 98%, 기준수율 81.6%).

[비교예]

미국특허 제4,237,065호의 제조방법으로 400ml 메탄올에 파라포름알데히드 45g(1.5mole)과 트리에틸아민 7ml를 넣고 10분간

교반하여 용액으로 하고, 글라이신 75g(1mole)을 43℃ 내지 55℃에서 투입하여 교반하고, 트리에틸아민 102g(1mole)을 60분간 60℃ 내지 70℃에서 적가하여 혼합용액을 제조하고, 여기에 디에틸포스파이트 138g(1mole)을 10분간 적가하여 72℃에서 1.5시간 동안 교반하였다.

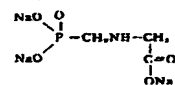
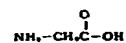
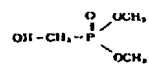
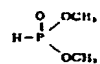
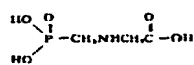
종료 후 냉각시키면서 40% NaOH 수용액 250g을 첨가하여 혼합물을 1.5시간 환류시키면서 메탄올과 트리에틸아민을 회수한 후 105℃ 내지 110℃에서 2시간 가열하였다.

혼합물을 냉각하여 염산으로 PH를 1.5로 조정하여 N-포스포노메틸글라이신이 4시간에 걸쳐 침전되었다. 이 침전물을 여과 건조시키고 침량한 결과 99.041g(디에틸포스파이트 98%, 기준수율 59.8%)의 백색 결정을 얻어 수율 55% 내지 63%이었다.

(57) 청구의 범위

청구항1

다음 일반식 (I)으로 표시되는 N-포스포노메틸글라이신을 제 포함에 있어서, 반응용매인 피리딘에 다음 일반식(III)의 포름알데히드를 용해시키고, 여기에다 다음 일반식(II)의 디메틸포스파이트를 적가하여, 다음 일반식(V)의 하이드록시메틸-디메틸포스포네이트를 제조하고, 이를 티오닐클로라이드 또는 포스포러스펜타클로라이드에 반응시킨 후, 수산화나트륨 혹은 탄산나트륨의 존재 하에서 다음 일반식(VIII)과 반응시켜 다음 일반식(IX)을 제조한 다음 이를 비누화 및 산가수분해시켜 이루어지는 것을 특징으로 하는 다음 일반식 (I)으로 표시되는 N-포스포노메틸글라이신의 제조방법.



BEST AVAILABLE COPY